

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 01164419 A

(43) Date of publication of application: 28.06.89

(51) Int. Cl

B01D 53/22
C01B 3/50

(21) Application number: 62322714

(71) Applicant: ISE KAGAKU KOGYO KK

(22) Date of filing: 22.12.87

(72) Inventor: KIKUCHI HIDEKAZU

**(54) PRODUCTION OF HYDROGEN SEPARATING
MEMBRANE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a hydrogen separating membrane having high durability for long time use at low temp. and having high permselectivity for H₂ by plating a thin Pd film on the surface of a heat-resistant porous body, plating further a thin Ag film thereon and then heat-treating the plated product.

CONSTITUTION: A thin Pd film is formed on the surface of a heat-resistant porous body such as sintered body of fine ceramic particles, etc., by the chemical plating

process, and a thin Ag film is formed further thereon by the chemical plating process. In some case, a thin Pd film is formed further thereon by the chemical plating process, and treated by heating. By this heat-treatment, Pd and Ag are diffused into each other, thus a hydrogen separating membrane comprising an alloy consisting primarily of Pd and Ag is obtd. Deterioration of performance and crack generation are not caused in the obtd. membrane even if it is used for a long time at low temp. of 2300°C, and the permselectivity for H₂ is extremely good.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑰ 公開特許公報 (A) 平1-164419

⑯ Int.CI. 1

B 01 D 53/22
C 01 B 3/50

識別記号

厅内整理番号
G-7824-4D
8518-4G

⑯ 公開 平成1年(1989)6月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑰ 発明の名称 水素分離用膜の製造法

⑰ 特願 昭62-322714

⑰ 出願 昭62(1987)12月22日

⑰ 発明者 菊地 英一 東京都世田谷区船橋1丁目45番12号
⑯ 出願人 伊勢化学工業株式会社 東京都中央区八重洲2丁目7番12号
⑰ 代理人 弁理士 梅村 繁郎 外1名

明細書

1. 発明の名称

水素分離用膜の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 多数の小孔を有する耐熱性多孔体の表面にPd薄膜を、Pd薄膜上にAg薄膜を夫々化学メッキ法によって形成させ、次いで加熱処理を行なうことを特徴とする水素分離用膜の製造法。

(2) 加熱処理に先立ちAg薄膜上に更にPd薄膜を化学メッキ法によって形成させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の水素分離用膜の製造法。

(3) EDTA-2Naを含有する浴液を使用してAg薄膜を化学メッキ法によって形成させることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の水素分離用膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

〔産業上の利用分野〕

本発明は水素分離用膜の製造法に関するもので

ある。

(従来の技術)

Pdを主体とする水素分離用膜は広く知られている。

本発明者は多数の小孔を有する耐熱性多孔質体の表面にPdを主体とする膜を化学メッキ法によって形成させることにより性能の極めて良好な水素分離用膜の得られることを見出し、特願昭61-113576号(先願発明といふ)として特許出願した。

(発明が解決しようとする問題点)

Pdを主体とする薄膜は水素の透過選択性及び水素の透過速度が大きく、水素分離用膜として好適なものであるが、300℃以下の低温ではPdの水素化合物形成によりひび割れ等が生じ易い問題点を有する。

本発明は従来技術が有していた上記問題点を解消することを目的とするものである。

〔発明の構成〕

(問題点を解決するための手段)

本発明は前述の問題点を解決すべくなされたものであり、多数の小孔を有する耐熱性多孔体の表面にPd薄膜を、Pd薄膜上にAg薄膜を夫々化学メッキ法によって形成させ次いで加熱処理を行なうことを、微とする水素分離用膜の製造法を提供するものである。

次に本発明を更に具体的に説明する。

本発明においては多数の小孔を有する耐熱性多孔質体（以下単に多孔質体と言う）の表面にPd薄膜（以下単にPd膜という）を化学メッキ法によって形成させ、得られたPd膜上に化学メッキ法によってAg薄膜（以下単にAg膜という）を形成させ、次いで加熱処理を行なうことによってPd、Agを拡散させ、Pd、Agを主体とする合金（本合金）による水素分離用膜を形成させる。

本発明によって得られる水素分離用膜は先願発明で開示したように多孔質体の小孔を覆って形成され、この多孔質体で支持されているため、本合金を伸延する場合に比し遙かに薄く（10μ程度迄）した場合でも工業的使用に耐える充分な機械

B～2.5wt%， Al₂O₃～1.5wt%， Na₂O₃～8%， K₂O 1～5%， Na₂O+K₂O 4～13wt%， MgO 0～8wt%なる組成を有する硝子（以下硝子Aという）又はSiO₂4.5～7.0wt%， B₂O₃8～30wt%， CaO 8～25wt%， Al₂O₃～1.5%なる組成を有する硝子（以下硝子Bという）を熱処理してB₂O₃、CaOを主体とする相を分相せしめ、この相を溶解除去することによって得られる多孔質硝子（以下、多孔質硝子A又はBと呼ぶ）が適当であり、多孔質硝子Aを使用することによって特に好適な結果をうることができる。

上述した多孔質体としては1～0.2mmの厚みを有する円筒状、又は板状のものを使用するのが適当であり、このような多孔質体は所定形状に成型した原料硝子に分相処理、溶解処理を施すことによって得ることができる。

硝子A、Bを所定形状に成型した後熱処理してCaO、B₂O₃を主体とする相（以下CaO、B₂O₃相という）を分相せしめる。加熱処理温度が高い程、又熱処理時間が長い程CaO、B₂O₃相は大きくな

的強度を有し、ピンホールもなく、水素透過速度を大とすることができます。しかも高価なPdを使用量を大幅に節減することができる。

本合金の組成は化学メッキによって形成させるPd膜、Ag膜の厚みによって定まるが、本合金の組成がPd7.0～8.5wt%，Ag5～30wt%となるようこれらの膜の厚みを定めるのが適当である。

Agの量があまり少ない場合、本発明の効果が充分でなく、又Agの量があまり多いと水素の透過選択性、水素の透過速度が低下し易い。

多孔質体としては、300℃以上、更ましくは400℃以上の温度に耐える耐熱性を有し、処理すべき気体と反応性を有せず、且つ20～30,000人望ましくは40～5,000人の均一な小孔を有する多孔質体を使用するのが適当である。

又多孔質体としてはAl₂O₃等のセラミック微粒の焼結体、多孔質硝子が例示されるが、多孔質硝子を使用するのが好ましい。

多孔質硝子としてはバイコール硝子、又はSiO₂4.5～7.0wt%，B₂O₃8～30wt%，CaO

り、従って得られる多孔質硝子の小孔の径は大きくなる傾向を有し、熱処理条件を選択することによって小孔の径を50～50,000人の範囲の所望の値とすることができます。このようにして得られた多孔質硝子は、小孔の径は均一であり、本発明の目的を達成するのに極めて好適なものである。

加熱処理を行った硝子をHCl、H₂SO₄等の酸中に浸漬してCaO、B₂O₃相を溶解除去する。なお酸処理を行なうに先立ち、HF溶液で短時間その表面をエッティング処理するのが好ましい。

熱処理の条件によって、得られる多孔質硝子の小孔の径を制御することができ、又小孔の径は多孔質硝子中に残存するB₂O₃の量に応じて変化すること及びこのB₂O₃の量は熱処理、酸処理の条件によって左右されることが判明した。そしてB₂O₃が望ましく0.5wt%以上残存するようこれらの条件を定めることにより特に好適な結果の得られることが判明した。

望ましい処理条件は次の通りである。

加熱温度 600～850℃

加热時間 2~48hr、望ましくは12~24hr
酸の種類 HCl, H₂SO₄, HNO₃
酸の濃度 0.01~2.0 N、望ましくは0.1~1.0 N

処理時間 2~20hr、望ましくは4~18hr
温度 50~95°C、望ましくは80~90°C

上述した多孔質体に化学メッキ法によりPd膜を形成させる。

化学メッキを施す前に多孔質体の表面に付着する汚れを除去するため洗浄を行なうのが望ましい。好適な汚れ除去法としては、トリクロロエチレンを用いた超音波洗浄法が例示できる。トリクロロエチレンによる洗浄後エタノール等の低級アルコールによる洗浄を行ない多孔質体に残存するトリクロロエチレンをアルコールで置換し、次いで乾燥するのが適当である。

その後、化学メッキに先立ち、多孔質体の活性化を行ない、多孔質体に活性化されたPdを被着するのが適当である。

活性化は例えば、SnCl₄ 溶液及びPdCl₄ 溶液に

よる浸漬処理を交互に行なうことによって好適な結果をうることができ。好ましい処理液の組成としてSnCl₄ 2H₂O 1 g/l + 37% HCl 1 g/l、PdCl₄ 0.1 g/l + 37% HCl 0.1 4 g/lを例示することができる。なお、これらの溶液による処理を交互に行なう際、一方の溶液の処理終後、純水による充分な洗浄を行なうのが適当である。

次いで多孔質体を以下示すようなメッキ液に浸漬することにより、前述の処理によって形成された活性化Pd上にPdを析出させ、多孔質体の表面側開口部を覆ってPd膜を生成せしめることができる。この際マスキング等によって多孔質体の必要な部分のみにPd膜を形成させるのが適当である。

例えば円筒状の多孔質体の外表面にPd膜を形成させる場合、円筒の両端面に閉塞することにより外側のみにPd膜を形成させることができる。或は又[Pd(NH₃)₄]Cl₂・H₂Oを主体とするメッキ液を用いる場合、アルコール、水のような液体を詰め込ませておくことにより、小孔内部にはPd膜を

形成させることなく、多孔質体表面のみPd膜を形成させることができる。

上記手段のうち低級アルコールを用いることは本発明の目的を達成するのに特に有効である。

[Pd(NH₃)₄]Cl₂が低級アルコールに溶解性を有しないためと思われる。

化学メッキによってPd膜を形成させるために好適に用いられるメッキ液として次の組成の溶液が例示される。

[Pd(NH ₃) ₄]Cl ₂ · H ₂ O	5.4 g/l
EDTA · 2Na	67.2 g/l
NH ₃ (28%水溶液)	651.3 ml/l
H ₂ NNH ₂ · H ₂ O	0.46 ml/l
pH	11.3
温度	50°C

形成させるPd膜の厚みが小さい程水素の透過速度が大となり、且つ高価なPd使用量を減少することができるが、あまりこの厚みを小とするとPd膜にピンホールが生じ水素以外の気体がリークし易くなる。この傾向は、小孔開口部の径が大きくなる

程増大する。

好適なPd膜の厚さは小孔の径が3,000 μの場合0.01mm程度である。

メッキ所要時間はPd膜の厚みが大となる程大きくする必要があるが、厚み0.01mmの場合17 hr程度である。

このようにして形成されたPd膜上に化学メッキ法によってAg膜を形成させる。

なお多孔質体上に化学メッキ法によってAg膜を形成させ、次いで化学メッキ法によってPd膜を形成させることも試みたが、好適な結果をうることはできなかった。メッキ液としては次の組成の溶液が例示される。

Ag NO ₃	3.45 g/l
EDTA · 2Na	33.6 g/l
NH ₃ (28%水溶液)	651.3 ml/l
H ₂ NNH ₂ · H ₂ O	0.46 ml/l
pH	
温度	50°C

メッキ所要時間は厚みが0.002mmの場合7 hr程

度である。

Ag膜を形成させるために公知のメッキ液を用いることもできるが、EDTA・2Naを含有するメッキ液の使用が好ましく、生成したAg粒子の粒径が小さく、性能の優れた本合金膜をうることができる。

なおEDTA・2Naの1L中の含有量は20~80gとするのが望ましい。又このメッキ液において、還元剤としてはH₂NHH₂・H₂Oを使用するのが好ましく、還元剤を含むに拘らず、このメッキ液はボットライフが特に大きい優れた効果を有する。

なおAg膜の上に更にPd膜を形成するのが一番望ましく、以下述べる加熱処理によって得られる本合金膜のピンホールを減少させることができる。

Pd膜、Ag膜を形成後、好ましくは洗浄真空乾燥後熱処理を行なうことによりPd、Agを拡散させ、Pd、Agを含む合金よりなる本膜を形成させることができる。

熱処理温度は450~600℃、処理時間は8

~16hr程度とするのが適当である。

なお処理はAr、又はH₂とN₂の混合ガスのような不活性又は還元性雰囲気で行なうのが適当である。

Pd膜とAg膜の厚みを所定比に保つことにより所望組成を有する本膜をうることができる。

熱処理によりPdとAgとが合金化することはX線回折法により確認された。第1図にそのX線回折結果を示す。第1図のa)は多孔質ガラス上にPdをメッキし、それを下地としてAgメッキをしたものの、b)はa)と同様なものを500℃で12時間アルゴン気流中で熱処理したもののX線回折図である。a)、b)を対比することによりPdとAgとは熱処理により容易に合金化させることが可能なことがわかる。

なおPdとAgを同時に化学メッキにより析出させることも試みたが、良好な結果をうることができなかった。

熱処理を行なわない膜(第1図aの膜)は水素の透過性を示さないが、熱処理を行ない、Pd、Ag

の拡散、合金化が進行するにつれ、水素の透過性は大幅に上昇する。

第2図は2,600Åの平均径を有する多孔質硝子A上に18hrのメッキで形成させた厚み0.018mmのPd膜の上に7hrのメッキで厚み0.002mmのAg膜を形成させ、更にこの上に7hrのメッキで厚み0.005mmのPd膜を形成させ、次いで500℃に12hr加熱して得られた本合金膜を用いて、H₂、N₂の等モル混合物を400ml/minの割合で供給し圧力差5kg/cm²のもとに行なった水素の透過速度と加熱温度との関係を示すグラフである。

このグラフに示すように加熱温度を上昇させるとともに、合金化が進行して水素透過能が増加する。

なお、図中黒丸プロットで示したように透過ガス中の水素モル分率はいずれの温度においても100%であった。

又図中破線で示すグラフは本願発明者が特願昭62-128480号として出願したPd、Cu合金膜を用いて同様な実験結果を示すものであり、

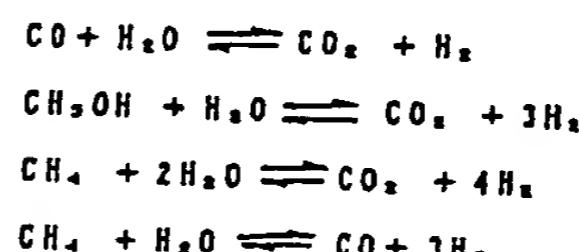
Pd、Ag合金膜はPd、Cu合金膜に比しH₂透過率が大きいことが判明する。

この膜は長時間使用しても性能は劣化せず、又300℃以下の低温で使用してもひび割れ等を生ずることもない。

本合金膜は単に水素を含有する混合ガスから水素を分離採取するのに使用することができるが、本合金膜は本発明者が特願昭62-128479号として提出した水素の製造法における水素選択透過膜として好適に使用できる。

次にこの点に就いて説明する。

例えば



のような、可逆反応により水素を生成する反応の原料物質を、本合金膜で少なくとも膜の一部を形成した反応室内に連続的に供給して反応せしめ、前記反応により生成した水素を本合金膜を通過せ

しめて分離採取することにより、エネルギーコストを増大させることもなく、成は高い圧力で反応させる必要もなく、反応を上記反応式右辺に進行させ、高純度水素を高収率でううことができる。

(実施例)

SiO₂ 4.9 wt%、BaO 1.8 wt%、CaO 1.3 wt%、Al₂O₃ 9 wt%、Na₂O 5 wt%、K₂O 2 wt%、MgO 4 wt%なる組成を有する硝子型の厚み0.5 mm、内径10 mm、長さ500 mmの円筒体を71.0 °Cに20 hr加熱してCaO、BaOを主体とする相を分相せしめ、2%HF溶液で30 minエッチングし、次いで80 °CのHCl 1 N溶液中に18 hr浸漬してCaO、BaOを主体とする相を溶解除去して小孔径2,600 人の多孔質体を得た。

ついで、トリクロロエチレンとエタノールによる超音波洗浄を行なった。トリクロロエチレンによる洗浄は、主に脱脂及びごみやガラスに残留している粉の除去を目的として30分間行なった。エタノールによる洗浄は脱脂効果もあるが、主に水にほとんど不溶のトリクロロエチレンとの置換

を目的として同様に30分間行なった。以上の洗浄工程のうちに、真空乾燥を約4~5時間行なった。この時間は多孔質ガラスにエタノールの良いがほとんどしなくなる程度の時間である。以上の工程の後に次の表面活性化処理をおこなった。

基板表面の活性化は二液型でおこなった。すなわちSnCl₄ 感受活性化処理(SnCl₄ · 2H₂O + 37% HCl 1 ml / 2) およびPdCl₄ 活性化処理(PdCl₄ 0.1 g / 2 + 37% HCl 0.1 ml / 2)である。表面のパラジウム板をできるだけ密にするために、各浸漬時間を1分として、交互に10回おこなった。(各溶液から引きあげた後におのおの充分な純水による洗浄をおこなった)なお、これらの処理は外面のみメッキを施す目的のため、上下をメッキ用テープ(スコッチ社製)で目かくしをして管内部に液がはいりこまないように工夫した。表面活性化を行なった多孔質ガラスは、上下の目かくしをしたテープをはりかえエタノール中に浸漬し、純水で洗浄した後、1 L中に [Pd(NH₃)₄] Cl₂ · H₂O を5.4 gr、EDTA · 2Na を67.2 g、

NH₄OH を350 gr、H₂NNH₂ · H₂O を0.4 ml 含有する50 °Cのメッキ液に18 hr浸漬してPdメッキを行なった。

次いで、1 L中にAgNO₃ を3.48 gr、EDTA · 2Na を33.6 gr、NH₄OH を350 gr、H₂NNH₂ · H₂O を0.46 ml 含有する50 °Cのメッキ液に7 hr浸漬してAgメッキを行なった。

なお、このメッキ液はメッキ速度をなるべく一定とするため1時間に1回交換した。

更に、この上に、前述と同様の方法でPdメッキを7 hr行なった。

洗浄、乾燥後Ar雰囲気中で、500 °Cに12 hr加熱し、Pd、Agを拡散させ、Pd 92.5 wt%、Ag 7.5 wt%よりなる厚み25 μの水素分離用膜を得た。この膜(有効面積75.4 cm²)の差圧2 kg/cm²で測定した水素の透過速度は275 ml/minであり、300 °C以下で長時間使用しても性能の低下、ひび割れを生ずることはなかった。

(発明の効果)

水素の選択性は良好であり、300 °C以下

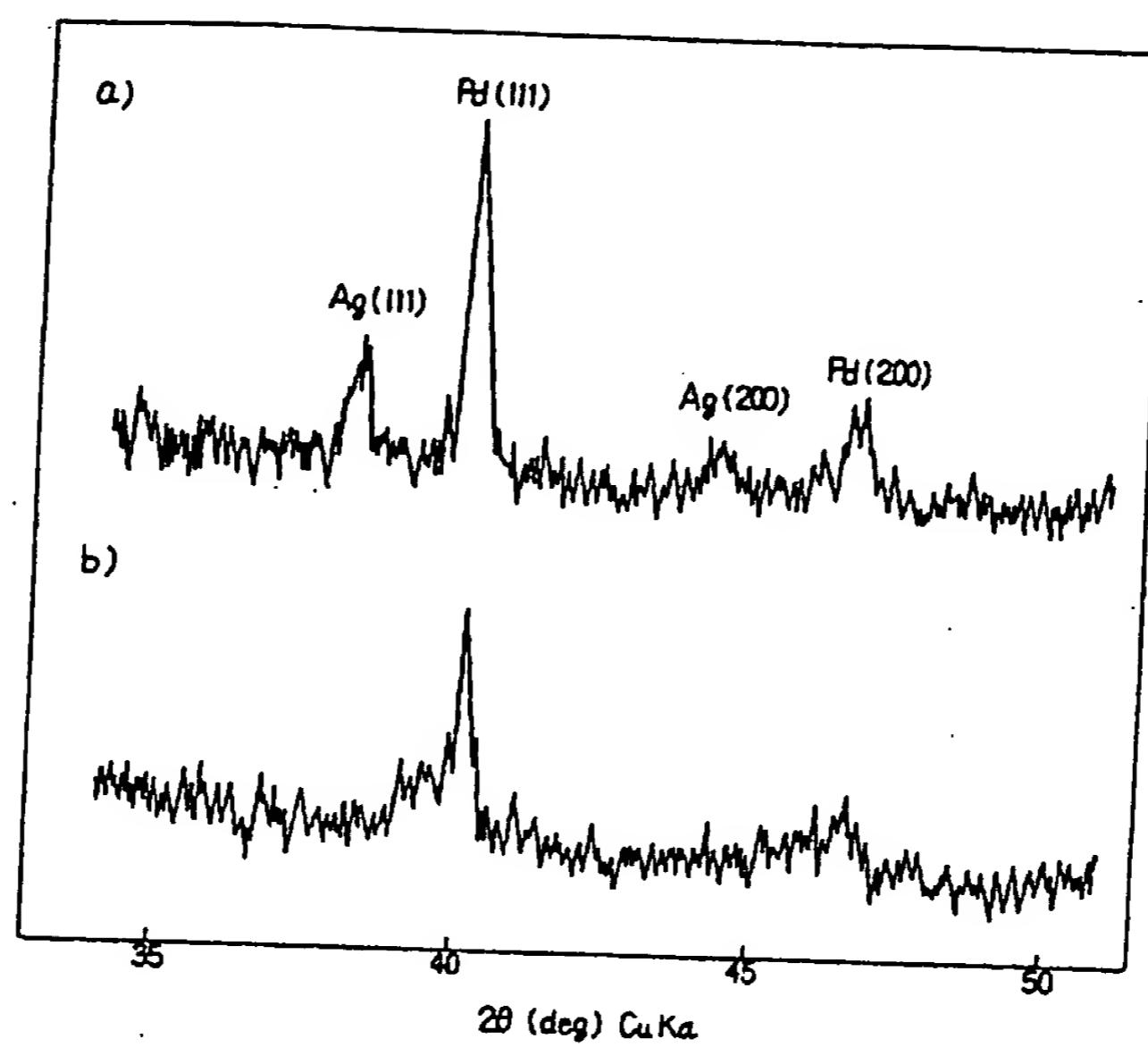
の低温で長時間使用しても性能の劣化、ひび割れを生ずることはなく、純度100%の水素をううことができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図はX線回折結果を示すグラフ、第2図は加熱温度と水素透過量の関係を示すグラフである。

特許出願人 伊勢化学工業株式会社
代理人 枝村繁郎 1名

第1図



第2図

